

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-70165

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 9 月 7 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K J S	8933-4 J		
C 0 8 K 3/28				
// B 2 9 C 55/02		7639-4 F		
C 0 8 G 63/78	N M P	7107-4 J		
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4 F		

発明の数 1 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願昭60-120541	(71)出願人	999999999 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
(22)出願日	昭和60年(1985) 6 月 5 日	(72)発明者	上田 智昭 静岡県三島市文教町 1 丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内
(65)公開番号	特開昭61-278558	(72)発明者	内田 文夫 静岡県三島市文教町 1 丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内
(43)公開日	昭和61年(1986)12月 9 日	(72)発明者	岡阪 秀真 静岡県三島市文教町 1 丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内
		審査官	佐藤 健史
		(56)参考文献	特開 昭49-73451 (J P, A)

(54)【発明の名称】 ポリエステル組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】芳香族ジカルボン酸を主とする二官能性酸成分と少なくとも一種のグリコール成分よりなるポリエステルであり、かつ微粒子状窒化チタンを含有してなるポリエステル組成物。

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は芳香族ジカルボン酸を主とする二官能性酸成分と少なくとも一種のグリコール成分よりなるポリエステル組成物に関するものであり、更に詳しくは表面の均一性および遮光性に優れた繊維、フィルム用あるいはその他の成形品に適した黒原着ポリエステル組成物に関するものである。

〔従来技術及びその問題点〕

今日工業的に製造されているポリエステル、例えばポレ

2

チレンテレフタレートを主成分とするポリエステルは優れた物理的、化学的特性を有しており、繊維、フィルム、およびその他の成形品として広く使用されている。これらポリエステル繊維あるいはフィルム等を製造し、更に加工する際、繊維あるいはフィルム等の成形品の滑り性が必要であり、このため、ポリエステル中に二酸化チタン、シリカ等の微粒子を配合せしめ、成形品の表面に適度の凹凸を与えて成形品の表面滑性を向上させることが通常行なわれている。

さらに、ポリエステルの黒く着色させたり、また遮光性を付与し、ポリエステル成形品の付加価値を高めるため、例えば、特開昭48-93648号公報、特開昭50-62296号公報などにはカーボンブラックを添加することが知られている。

しかしながら、カーボンブラックは極めて凝集性が強

く、そのためポリエステル製造工程中に添加した場合には、分散が不充分であるという欠点を有している。ポリマ中に凝集粒子が存在すると紡糸時の糸切れの原因となったり、またガイドや口金の摩耗等の問題が生じ、フィルムにおいては粗大突起、フィッシュアイ等の原因となる。特に繊維においてはファインデニール化が進行し、フィルムにおいては磁気記録用フィルムなどフィルム表面の高性能化が要求され、黒原着および遮光性を有し、かつ粒子の分散性の良好なポリエステルが待望されているのが現状である。

本発明者らは上記実状に鑑み鋭意検討した結果、微粒子状窒化チタンがポリマ中での分散性、黒原着性、遮光性および易滑性付与の効果に優れているとの知見を得て本発明に達したものである。

#### [発明の目的]

本発明の目的は上記した従来技術では達成できなかった黒原着および遮光性を有し、かつ粒子の分散性にも優れたポリエステル組成物を提供することにある。更に別の目的は易滑性に優れたポリエステル組成物を提供することにある。

#### [発明の構成]

本発明の前記目的は芳香族ジカルボン酸を主とする二官能性酸成分と少なくとも一種のグリコール成分よりなるポリエステルであり、かつ微粒子状窒化チタンを含有してなるポリエステル組成物によって達成できる。

本発明において用いられる芳香族ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-カルボン酸を挙げることができ、20モル%以下のイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸等の共重合成分を含むことができる。

また、グリコール成分としてはエチレングリコールを主たる成分とするがその他ブチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等を主成分または共重合成分として含んでいてもよい。

本発明で用いる微粒子状の窒化チタンとしては最大粒子径10 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下であるが、これは通常金属チタンまたは酸化チタンを窒素中で加熱することにより得られる。

本発明でポリエステルに含有させる微粒子状の窒化チタンの量は0.01~20重量%、好ましくは0.05~10重量%である。

窒化チタンの添加はポリエステル製造工程の任意の段階、任意の方法で行なわれる。しかし、重合開始前、エステル化またはエステル交換反応で比較的低分子量の中間体を製造する段階あるいはこれらを更に減圧または不活性気流中で重縮合反応させて繊維またはフィルム形成能を有する高重合体を得る段階等のポリエステル重合開始前から重合反応中の段階で添加するのが操作上有利で

ある。この時、種々の分散媒、一般には、エチレングリコールに均一に分散させたスラリー状態で添加するのが好ましい。

エチレングリコール等の分散媒への分散には、種々の分散法、例えば、高速分散機、超高速分散機、コロイドミル、ウルトラターレックス、ホモジナイザー、サンドミル、アトライタ、ロールミル等を用いて分散するのが好ましい。特に超音波分散機やサンドミル、ロールミル等の分散機が凝集粒子を微分散できるために有利であり好ましい。

最も好ましくは媒体攪拌型分散法の採用である。媒体攪拌型分散に用いる媒体粒子としてはガラスビーズ、あるいはジルコニア、チタニアなどからなるセラミックス粒子などが用いられる。該粒子は窒化チタン粒子より大きいことが好ましく、更に好ましくは平均粒子径が0.5mm以下、0.01mm以上、一層好ましくは0.3mm以下0.02mm以上である。また、分散粒子に粒子状物を共存させ、周速6m/秒以上、好ましくは8m/秒以上で高速攪拌下で分散することが好ましい。

また、分散時にはリン酸、アルカリ化合物、ポリアルキレングリコール等の分散剤を使用するとスラリーおよびポリマ中の窒化チタンの再凝集を防止でき、特に好ましい。さらに窒化チタンをスラリーとして調製する際には0.1~50重量%含有したスラリー、より好ましくは1~30重量%含有のスラリーとして調製するのが好ましい。また、ポリエステルの溶融成形時に混合する方法も簡便である。

#### [発明の効果]

本発明は上記したように、芳香族ジカルボン酸を主とする二官能性酸成分と少なくとも一種のグリコール成分よりなるポリエステルに微粒子状窒化チタンを含有してなる組成物であり、本発明の組成物によって次のような効果が発揮される。

(1) 窒化チタンの微粒子はポリエステル中で極めて均一に分散させることができるので、本発明の組成物から得られる繊維、フィルムあるいは成形品は相互間の易滑性に優れ、巻き取り等の操作が容易であり、押出しなどの成形時に成形機の日詰りや糸切れ等のトラブルが生じない。

(2) 窒化チタンを含有していることによって、ポリエステルの軟化点あるいは重合度に何ら劣るところはないため、本発明の組成物は通常の成形法で容易に成形を行なうことができる。

(3) カーボンブラックに比較して分散性が良好であるため、表面特性が良好で、かつ脱落等が少ない良好な黒原着糸や黒原着フィルムおよび遮光性フィルムとすることができる。

次に実施例を挙げて本発明を説明するが、実施例中の

[ $\eta$ ] はフェノール：テトラクロロエタンが1:1(重量比)の混合溶媒中30℃で求めた極限粘度である。

## 実施例 1

平均一次粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 、最大一次粒子径 $1.0\mu\text{m}$ の窒化チタン10部、エチレングリコール100部を添加し、ホモジナイザーにて高速攪拌してスラリーを作成した。

該スラリーを五十嵐機械(株)製サンドグラインダーで処理し、窒化チタンのエチレングリコールスラリーを調製した。続いて、 $1\mu\text{m}$ の目開きのフィルターでスラリーを濾過した。得られたスラリー粒子の粒径分布を遠心式粒子径測定装置(堀場製作所製 CAPA500)で測定すると、平均粒径は $0.2\mu\text{m}$ であった。

ジメチルテレフタレート100部とエチレングリコール65部に触媒として酢酸マンガン0.038部、(0.030モル%対ジメチルテレフタレート)を加え、 $150\sim 240^\circ\text{C}$ で4時間メタノールを留去しつつエステル交換反応を行なった。次いで、調製した窒化チタンのグリコールスラリー11部(窒化チタンとして1重量%対ジメチルテレフタレート)、リン酸トリメチル0.022部および重合触媒として0.04部の三酸化アンチモンを添加した後、 $1\text{mmHg}$ 以下の高真空下で3.5時間重縮合反応を行ない $[\eta]=0.640$ 、軟化点 $=262.8^\circ\text{C}$ のポリマを得た。ハンター型色差計を用いて測定したポリマのL値は14.0、a値は $-0.3$ 、b値は $-0.3$ であり、黒色として優れたものであった。

また、ポリマを2枚のカバーガラスの間に挟み $280^\circ\text{C}$ にて熔融プレスし、急冷した後、顕微鏡観察した結果は粒子が均一に分布し、 $1\mu\text{m}$ を越える凝集粒子、粗大粒子は存在しなかった。

## 比較実施例 1

実施例1で窒化チタンに変えて一次粒子径 $0.1\mu\text{m}$ のカーボンブラックを用いる以外は実施例1と同様にしてスラリーを調製した。スラリーを $1\mu\text{m}$ の目開きのフィルターでスラリーを濾過したが、目詰りを生じ、濾過できなかった。5 $\mu\text{m}$ の目開きのフィルターで濾過を行なった。得られたスラリー粒子の粒径分布を測定した結果平均粒径は $0.7\mu\text{m}$ であった。

次に、カーボンブラックのスラリーを用いて実施例1と同様にしてカーボンブラック含有量1重量%、 $[\eta]=0.643$ 、軟化点 $=262.5^\circ\text{C}$ のポリマを得た。

ハンター型色差計を用いて測定したL値は20.0、a値は $+0.1$ 、b値は $-1.1$ であり、黒味が不足していた。また、ポリマ中の粒子の分散状態を実施例1と同様にして観察した結果、3 $\mu\text{m}$ を越える凝集粒子が多数点在し、粒子の分散性は不良であった。

## 実施例 2

平均一次粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $0.8\mu\text{m}$ の窒化チタン10部とエチレングリコール100部、リン酸0.01部およびテトラエチルアンモニウム水酸化物0.06部を添加し、さらに平均直径 $0.1\text{mm}$ のガラスビーズを100部添加し、3000rpmで3時間攪拌してスラリーを調製した。

攪拌終了後、400メッシュの金網でガラスビーズを分離し、得られた窒化チタンのエチレングリコールスラリーを

目開き $1.0\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した。

得られたスラリー中の粒子の粒径分布を実施例1と同様にして測定すると平均粒子径は $0.12\mu\text{m}$ であった。

エチレングリコールユニット/テレフタル酸ユニットモル比1.2、反応率98%のビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレート176部を反応器に $240^\circ\text{C}$ で貯留し、常圧でテレフタル酸144部とエチレングリコール64.6部(エチレングリコール/テレフタル酸モル比1.20)のスラリーを一定速度で連続的に3時間45分かけて供給した。スラリー供給中は反応系を $230\sim 245^\circ\text{C}$ にコントロールして反応させながら、生成する水は精留塔を通して連続的に留去した。スラリー供給終了後、反応温度を $245^\circ\text{C}$ にコントロールしながら1時間反応を継続して反応を完結させた。

反応終了後反応生成物の50重量%(176部)を次の反応槽に移し、リン酸0.021部(リン原子の量として生成するポリマに基づいた添加量40ppm)を添加した後、三酸化アンチモン0.05部(アンチモン原子の量として生成するポリマに基づいた添加量250ppm)を添加し、さらに窒化チタンのエチレングリコールスラリー18.4部(窒化チタンとして生成するポリマに基づいた添加量1重量%)を添加して、その後70分で $0.03\text{mmHg}$ に減圧すると同時に130分で $288^\circ\text{C}$ まで昇温して $288^\circ\text{C}$ 、 $0.03\text{mmHg}$ 下で重縮合せしめ、 $[\eta]=0.653$ 、軟化点 $=261.5^\circ\text{C}$ のポリマを得た。ハンター型色差計を用いて測定したL値は16.0、a値は $-0.2$ 、b値は $0.0$ であり、黒色として優れたものであった。

また、ポリマ中の粒子の分散状態を実施例1と同様にして観察した結果、粒子は均一に分布し、 $1\mu\text{m}$ を越える粗大凝集粒子は存在しなかった。

## 実施例 3 および 比較実施例 2

実施例2で得たポリマを窒素雰囲気中 $120^\circ\text{C}$ で5時間乾燥した後、エクストルーダ型熔融紡糸機を用いて、熔融温度 $290^\circ\text{C}$ 、滞留時間20分、紡糸速度6000m/分、ノズル孔数12個の条件で紡糸し、マルチフィラメント糸を得た。

紡糸性は良好であり、2日以上紡糸を継続しても糸切れの発生は皆無であった。また紡糸機内圧力はほとんど上昇しなかった。

また、得られたフィラメントのL値は18.0で好適な黒色であった。

一方、比較実施例1で得たポリマを用いて、同様に紡糸を行なった結果、糸切れが頻発し、また紡糸機内圧も1日で急激に上昇した。

## 実施例 4 および 比較実施例 3

実施例1で得たポリマを $290^\circ\text{C}$ で熔融押出し、 $90^\circ\text{C}$ で縦方向に3.0倍、 $130^\circ\text{C}$ で横方向に3.0倍延伸した後、 $220^\circ\text{C}$ で熱処理し、50 $\mu\text{m}$ の厚さのフィルムを作成した。得られたフィルムの900nmでの透過率は1.0%で十分な遮光性を有していた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/92	3 0 3 B	7199-3B		
B 2 9 K 67:00		4F		
B 2 9 L 7:00		4F		

**DERWENT-ACC-NO:** 1987-019362**DERWENT-WEEK:** 199434*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Coloured polyester compsn. contg.  
aromatic di:carboxylic acid,  
glycol component and fine  
granular titanium nitride

**INVENTOR:** OKASAKA H; UCHIDA F ; UEDA T**PATENT-ASSIGNEE:** TORAY IND INC[TORA]**PRIORITY-DATA:** 1985JP-120541 (June 5, 1985)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 61278558 A	December 9, 1986	JA
JP 94070165 B2	September 7, 1994	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 61278558A	N/A	1985JP-120541	June 5, 1985
JP 94070165B2	Based on	1985JP-120541	June 5, 1985

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C08L67/00 20060101
CIPS	B29C55/02 20060101
CIPS	C08G63/00 20060101
CIPS	C08G63/78 20060101
CIPS	C08J5/18 20060101
CIPS	C08K3/28 20060101
CIPS	C08L67/02 20060101
CIPS	D01F6/92 20060101
CIPN	B29K67/00 20060101
CIPN	B29L7/00 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 61278558 A**BASIC-ABSTRACT:**

Compsn. comprises difunctional acid component comprising aromatic dicarboxylic acid and at least one glycol component and contains fine granular Ti nitride.

Aromatic dicarboxylic acid is e.g. terephthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, 1,2-bis(2-chlorophenoxy) ethane-4,4'-carboxylic acid and may contain at most 20 mol.% of isophthalic acid, 5-sodium sulpho-isophthalic acid or adipic acid. Glycol component is ethylene glycol as main component or adipic acid. Glycol component is ethylene glycol as main component and may contain butylene glycol, diethylene glycol, propylene

glycol, polyethylene glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol. Granular Ti nitride has at most 10 (pref. at most 5) microns max. grain size and its amt. is 0.01-20 (0.05-10) wt.%.

USE/ADVANTAGE - Compsn. has enhanced light shutting property, particle dispersibility and sliding property and is useful for fibre, film or mouldings.

**TITLE-TERMS:** COLOUR POLYESTER COMPOSITION CONTAIN  
AROMATIC DI CARBOXYLIC ACID GLYCOL  
COMPONENT FINE GRANULE TITANIUM  
NITRIDE

**DERWENT-CLASS:** A23 E32

**CPI-CODES:** A05-E01A2; A08-E02; E31-H05;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code A422 A940 C107  
C520 C730 C801 C802 C803 C804  
C806 C807 M411 M781 Q130 Q333  
Q606 R038 R042 R043 Specific  
Compounds R03537 Registry Numbers  
129884

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0004 0005 0013 0016 0037 0044  
0072 0203 0209 0226 1279 1291  
1319 1321 1323 1333 1450 1456  
1458 1462 1464 1594 2208 2321  
2513 2524 2545 2595 2658 3089  
3178 3180

**Multipunch Codes:** 02& 028 035 038 05- 06- 062 063  
07& 075 09& 09- 143 144 147 15-  
151 155 157 160 163 164 166 167  
169 170 171 172 173 174 198 230  
29- 305 336 364 365 435 476 481  
50& 516 523 546 597 599 720

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1987-008242